

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270893

⑬ Int. Cl. 識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月8日

D 21 H 3/02  
C 08 K 5/04  
C 08 L 33/14  
CAM  
LHW 7167-4J  
LJV 7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 製紙用サイズ剤組成物

⑯ 特 願 昭62-106033

⑰ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑱ 発 明 者 石 川 好 秀 兵庫県加古川市加古川町木村91番地  
⑲ 発 明 者 浜 田 正 男 兵庫県加古川市野口町長砂240番地の10  
⑳ 出 願 人 播磨化成工業株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4  
㉑ 代 理 人 弁理士 竹安 英雄

明 細 書

1. 発明の名称

製紙用サイズ剤組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 カチオン性ビニルモノマー15～75モル%、芳香族ビニルモノマー5～40モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマー5～50モル%及び炭素数8～22の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノマー1～15モル%を含む水溶性又は水分散性コポリマーと、疎水性物質とを含有することを特徴とする、製紙用サイズ剤組成物
- 2 カチオン性ビニルモノマーが、ジメチルアミノエチルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 3 カチオン性ビニルモノマーが、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 4 カチオン性ビニルモノマーが、N,N-ジメチルア

ミノプロビルアクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

5 芳香族ビニルモノマーがスチレンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

6 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、アクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

7 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、メタアクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

8 疎水性ビニルモノマーが、2-エチルヘキシルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

9 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

10 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲

酸によって纖維が著しく劣化して紙力が低下し、

11. 疎水性ビニルモノマーが、ステアリルメタアト、紙がボロボロになる、いわゆるクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲に記載されている。

4455

そのため近年硫酸バンドを使用せず、中性又は

12. 疎水性物質がアルキルケテンダイマーである、強アルカリ性での抄造に因心が払われ、セルローズ  
ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製する繊維と反応し易いアルキルケテンダイマーを使用  
紙用サイズ剤組成物、  
したサイズ剤が開発され、広く使用されるように

なっている。このアルキルケテンダイマー系サイ

ス剤は、アルキルケテンダイマーをカチオン澱粉

等のカチオン性分散剤で分散したものであって、

これを使用して中性又はアルカリ性の条件下で抄

造して得られた紙は、その繊維間の結合が強く、

紙力が向上すると共に、紙力が安定して経時変化

このように、 $\alpha$ -アルキルケテンジマー系サイロキサンモノマー%及び炭素数8~22の炭化水素基を有する前剤は製紙用サイズ剤として極めて優れたものである。疎水性ビニルモノマー1~15モル%を含む水溶液が、 $\alpha$ -アルキルケテンジマーは本来反応性に富み、溶解又は水分散性コポリマーと、疎水性物質とを混合した物質であるが故に、貯蔵中に分解率が不均一に増加することを特徴とするものである。

となりがちであり、貯蔵安定性に欠けるという欠点。本発明のサイズ剤は、疎水性物質と、水溶性又  
 半水溶性物質とを含有する。本発明のサイズ剤は水分散性コポリマーとを含有しており、水溶性  
 または半水溶性のアルキルケテンダイマー系サイズ剤は、抄紙後又は水分散性コポリマーは、カチオン性ビニルモ  
 ノマーの抄紙後のサイズ効果の発現が遅いという問題も有し、モノマー１５～７５モル％、芳香族ビニルモノマ  
 ーを含有する水分散性コポリマーは、抄紙後紙が十分なサイズ効果を発現する。モノマー５～４０モル％、水溶性非イオン性ビニルモノマ  
 ーを含有する水分散性コポリマーは、抄紙後紙が十分なサイズ効果が発現する。モノマー５～５０モル％及び炭素数８～２２の炭化水素

本発明はかかる事情に鑑みなされたものであって、基礎を有する疎水性ビニルモノマー１～１５モル％を含有する共重合体である。

に互って貯蔵しても均質な分散状態を損うことがない。本発明のサイズ剤において使用される疎水性物は、性能の劣化することのない、特にアルキルケテンダイマー系としては、 $\alpha$ -アルキルケテンダイマー、置換コハクテンダイマー系に適した製剤用サイズ剤を提供する。脂肪酸無水物等が適用される。

し、これを主たることを目的とするものである。従つて、本件に於けるアルギルケテンダイマーは、一般構造式

問題点を解決する手段、例として、 $R_1-CH=CH-CH=CH-R_2$ 

より、従つて本発明は、カチオン性ビニルモノマーの重合に、 $\text{O}=\text{C}\equiv\text{O}$

（ただし、式中R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ炭素数8乃至25、好ましくは12〜22の炭化水素基を示す。）

す。)より得られる。前記水溶性又は水分散性コポリマーは、  
 示されるものであって、その例として、オクタデシル、ヘキサデシル、  
 デシルケテンダイマー、ヘキサデシルケテンダイマー、ドデシルケ  
 テンダイマー等が挙げられ、又天然脂肪酸混合物等では、ステアレン又はその誘導体を使用することが  
 できる。また置換コハク酸無水物は、一般構造式  

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
 (Rは炭素数8〜26の炭化水素基を示す。)で示されるものである。

本発明におけるコポリマーに含まれるカチオン性ビニルモノマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸と、第三級若しくは第四級アミノ基を有するアルコール又はアミンとのエステル又はアミドが適当である。その具体的な例としては、2-メチルアミンエチルメタクリレート、メタクリロイルエチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタク

ルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライ  
 又は本発明における芳香族ビニルモノマーとし  
 さらに水溶性非イオン性ビニルモノマーとして  
 は、アクリルアミド又はメタクリルアミドが  
 適当であり、さらにN-ビニルピロリドン、2-  
 ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエ  
 チルメタクリレート、ポリエチレングリコールモ  
 ノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコ  
 ルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド  
 等を使用することも可能である。

さらに本発明において使用する疎水性ビニルモノマーとしては、炭素数8〜22の炭化水素基を有するものであって、アクリル酸又はメタクリル酸と、炭素数8〜22のアルキルアルコールとの

アクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられ、前記疎水性物質とを水に分散させることにより得られる。本発明における水溶性又は水分散性コポリマーは、  
 本発明における水溶性又は水分散性コポリマーは、  
 以上のカチオン性ビニルモノマーを15〜70重量%、好ましくは2〜10重量%を  
 5モル%、芳香族ビニルモノマーを5〜40モル%の水溶液中に疎水性物質を5〜35重量%、好ま  
 しくは10〜30重量%投入し、攪拌して分散さ  
 せる。このときの温度は、高温になると疎水性物  
 質が水と反応して、サイズ効果を損なう恐れがある  
 ので、100℃以下、さらに好ましくは80℃以  
 下とするべきである。

共重合反応は、前述の各モノマーの混合物を、また本発明のサイズ剤組成物には、サイズ効果  
 溶媒中においてラジカル反応開始剤の存在下で重合を損わない範囲内において、分散安定剤、乳化剤、  
 定着剤等を含め、反応系の溶媒と、定着剤等を添加することもできる。分散安定剤、  
 乳化剤としては、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、  
 ノール、メチルエチルケトン、トルエン等が使用され、  
 定着剤としては、カチオン性高分子物質が好ま  
 しい。具体的には、カチオン化澱粉、カチオン化  
 レオニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルベンゼン)  
 本発明の製紙用サイズ剤は、上記コポリマーと、  
 及びその四級化物ポリジメチルアミノエチルメ

タクリレート及びその四級化物並びにこれらのモノマーとアクリルアミドとの共重合物を挙げる  
ことができる。

また本発明のサイズ剤組成物は、ホモミキサー、ホモジナイザー、乳化器等を使用して、水不溶性物質の粒子径を、 $5\mu$ 以下、好ましくは $1\mu$ 以下に整えるのが望ましい。粒子径が大きいと、サイズ剤の安定性が劣り、またサイズ剤としての性能も低下する。

本発明のサイズ剤組成物のパルプに対する添加量は、目的とする紙に要求されるサイズ度に応じて変化するが、パルプに対して0.01～2重量%が適当である。

#### 発明の効果

而して本発明によれば、抄紙後のサイズ効果の発現が早く、且つ長期に亘って貯蔵しても均質な分散状態を損うことがなく、性能の劣化することのない、特にアルキルケテンダイマー系として適した製紙用サイズ剤を提供することができるのである。

#### 実施例

以下本発明の実施例を説明する。

#### コポリマーの合成

イソプロピルアルコール100gを、攪拌機、温度計、還流冷却器及び滴下漏斗を備えた500cc四つ口フラスコに仕込み、窒素ガスで充分脱気した後還流温度まで昇温する。

前記各モノマーを合計100g、イソプロピルアルコール100g及びアゾビスイソブチルニトリル1.0gの混合液を2時間かけて滴下する。さらに5時間その温度に保ちながら反応溶液中のイソプロピルアルコール約100gを溜去する。然る後温水400gを加え、加温してイソプロピルアルコールを溜去する。さらに温度及びpHを調整し、固形分濃度20重量%、pH3.5のポリマーの水溶液又は水分散物を得た。これを合成例1～5及び比較合成例1～4とする。

各合成例及び比較合成例における各モノマーの組成は次の表1に示す通りである。なお組成

表1

モノマー	合 成 例					比 較 合 成 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
カチオン性ビニルモノマー									
ジメチルアミノエチルメタクリレート		20	35		60			10	
メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド	30	20				30			55
N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド				40			30		
非イオン性ビニルモノマー									
ステレン	30	30	25	35	20	30	4	40	40
水溶性非イオン性ビニルモノマー									
アクリルアミド	37	27			14	40	55	45	4
メタクリルアミド			30	20					
陰水性ビニルモノマー									
2-エチルヘキシルメタクリレート			10				11		
ラウリルメタクリレート		3		5				5	
ステアリルメタクリレート	3				6				3

#### アルキルケテンダイマーの調製

硬化牛脂脂肪酸クロライドを、ベンゼン中に於いてトリエチルアミンの存在下で反応させ、得た混合アルキルケテンダイマーを得た。このアルキルケテンダイマーについてモノメチルアミン消費量測定法によりアルキルケテンダイマーの純度を測定したところ、その消費量は500g/gであった。

#### サイズ剤組成物の調整

前記アルキルケテンダイマー160g（実施例6及び7については210g）を70℃に加熱し、これに前記各合成例及び比較合成例のコポリマーの水溶液又は水分散物200gと水640g（実施例6及び7については590g）を加えて混合した。これを70℃に加熱しながらホモミキサーで5分間予備分散させた後、同温度でピストン型高圧乳化機（300kg/cm<sup>2</sup>）に1回通して分散させた。然る後直ちに冷却し、実施例1～7及び比較例1～4の、アルキルケテンダイマー分散液を得た。各分散液の固形分

は、20重量%である。

・各実施例及び比較例の組成は、次の表2に示す通りである。

表2

サイズ剤 組 成 物	アルキルケテン ダイマー (重量%)	コポリマー (重量%)
実施例1	16	4(合成例1)
実施例2	16	4(合成例2)
実施例3	16	4(合成例3)
実施例4	16	4(合成例4)
実施例5	16	4(合成例5)
実施例6	21	4(合成例1)
実施例7	21	4(合成例3)
比較例1	16	4(比較合成例1)
比較例2	16	4(比較合成例2)
比較例3	16	4(比較合成例3)
比較例4	16	4(比較合成例4)

安定性試験

各実施例及び比較例で得られた分散液を30℃の温度で貯蔵して、1ヶ月後の性状の変化を見た。

安定性試験の結果は、次の表3に示す通りであった。

表3

例	性 状
実施例1	製造直後と性状はほとんど変化なし
実施例2	〃
実施例3	〃
実施例4	〃
実施例5	〃
実施例6	〃
実施例7	〃
比較例1	や、増粘 析出粒子が見られる
比較例2	増粘し、クリーム状
比較例3	〃
比較例4	2層に分離し、上部はクリーム状

サイズ剤性能試験

次に、製紙用サイズ剤としての性能を試験し

た。この試験においては比較として、市販のアルキルケテンダイマー系サイズ剤(不揮発分20重量%、pH3.4)についても併せて試験した。

試験方法

カナディアン・スタンダード・フリーネス410種のバルブ(LBK P/NBK P=7/3)

の2%水性スラリーに、填料として重質炭酸カルシウム粉をバルブ固形分に対して20重量%及び、サイズ剤として各実施例及び比較例の水溶性分散液を含有不揮発分の対バルブ固形分比率として0.15重量%をそれぞれ添加した後、タッピ・スタンダード・シートマシンを使用し、抄紙した。得られた湿紙を5kg/m<sup>2</sup>で1分間プレスして脱水し、湿紙水分含有量を60±1%とした。

この湿紙を回転式ドラムドライヤーで90〜95℃で8.0秒間乾燥して手抄紙を得た。得ら

れた手抄紙の秤量は、6.4±2.4%のものであった。

試験1

この手抄紙について、抄紙した後直ちにステキヒトサイズ度(JIS-P8122)を測定した。

試験2

また前述の手抄紙について、抄紙した後20℃、湿度65%の条件下で24時間調湿処理をし、然る後、同様にステキヒトサイズ度を測定した。

特開昭63-270893 (6)

試験結果 剤ではサイズ度が大幅に低下しているにも拘らず、  
試験結果を表4に示す。本発明のサイズ剤ではサイズ度の低下はほとんど  
表4 見られない。

サイズ剤 組成物	添 加 量 (%)	ステキヒトサイズ度 (秒)	
		試験 1	試験 2
実施例 1	0.15	14.2	20.2
実施例 2	"	12.8	19.5
実施例 3	"	12.5	19.5
実施例 4	"	12.0	19.3
実施例 5	"	11.5	18.3
実施例 6	"	15.0	21.2
実施例 7	"	14.0	21.0
市販品	"	7.3	16.5

従って本発明のサイズ剤は、中性紙を製造する  
ためのアルキルケテンダイマー系製紙用サイズ剤  
として、極めて優れた性能を有するものであるこ  
とが理解できる。

出願人 播磨化成工業株式会社  
代理人 弁理士 竹 安 英 雄



先の安定性試験の結果及び上記表からも明らか  
なように、本発明の製紙用サイズ剤は、調製した  
後長期間の保存に対して極めて安定であって、性  
状の変化がない。また本発明のサイズ剤を使用し  
て抄紙した紙は、サイズ度が高く、しかもサイズ  
効果の発現が早い。さらに長期間保存した後のサ  
イズ剤を使用した場合には、従来のサイズ